N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
AO 1738

ARTICLE PRINCIPAL

Recouvrant en partie

LA THESE DE DOCTORAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES
de PARIS

par

Mademoiselle JOSETTE SOULIE

pour obtenir
le grade de Docteur Es-Sciences

Sujet de la Thèse : Contribution à l'étude des composés acétyléniques du Bore

Soutenue le 17 juin 1966

devant la Commission d'Examen

R. FREYMANN Président
J. RIGAUDY
P. CADIOT Examinateurs
W. CHODKIEWICZ

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Extrait du *Bulletin de la Société Chimique de France*, 1966, n° 6, p. 1981.

N° 329. — Composés acétyléniques du bore : I. Arylalcynylbores, pyridines.

par Mlle J. Soulie et P. Cadiot.

(Laboratoire de Recherches de chimie organique de l'E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)

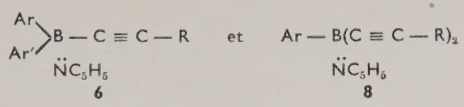
(*Manuscrit reçu le* 20.1.66.)

Les diarylalcynylbores, pyridine sont obtenus par condensation de magnésiens acétyléniques soit sur des diarylborinates d'aminoéthyle, soit sur des diarylchlorobores en présence de pyridine. Les dialcynylarylbores, pyridine s'obtiennent également par synthèse magnésienne à partir d'aryldichlorobores. L'étude des propriétés de ces composés a été effectuée : stabilité de la liaison bore-carbone acétylénique, hydrogénation partielle et totale.

Les composés du Bore comportant une triple liaison directement attachée à l'hétéroatome sont encore peu étudiés. Les premières publications datent de 1951. H. Hartmann et K. H. Birr (1) ont étudié l'action du dimagnésien de l'acétylène sur plusieurs alkyliodobores, ils ont obtenu des bis dialkylbore acétylènes $R_2BC \equiv CBR_2$. Divers esters alcynylboroniques ont été préparés : l'éthynylboronate de butyle : $HC \equiv CB(OC_4H_9)_2$ et l'hexynylboronate de butyle : $C_4H_9C \equiv CB\ (OC_4H_9)_2$ (2, 3), le propynylboronate de butyle : $CH_3C \equiv CB\ (OC_4H_9)_2$, le (butène-3 yne-1) ylboronate de butyle : $CH_2 = CH - C \equiv CB(OC_4H_9)_2$ et le méthyl-3 butène-3 yne-1 ylboronate de butyle : $CH_2 = C(CH_3) - C \equiv CB\ (OC_4H_9)_2$ (4, 5); au cours d'une étude sur les composés insaturés du bore Lappert et Prokai (6) ont obtenu le diphényl phényléthynyl bore : $(C_6H_5)_2\ BC \equiv CC_6H_5$ et le phényl diphényléthynyl bore : $C_6H_5B\ (C \equiv CC_6H_5)_2$. Enfin tout récemment un travail sur la synthèse de trialcynylbores, amines a été publié par Ashby et Foster (7).

Au cours de ce travail deux types de composés ont été

synthétisés :

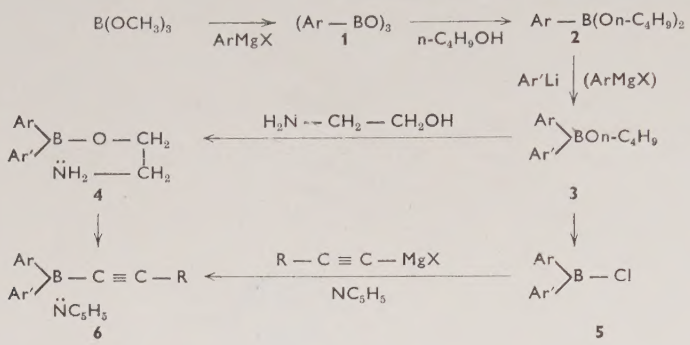


6 et 8

les premiers résultats obtenus dans cette série ont déjà été publiés (8, 9).

I. — Diarylalcynylbores, pyridine : 6.

Les différentes réactions mises en œuvre pour obtenir les diarylalcynylbores, pyridine **6** sont groupées dans le schéma ci-dessous.



Les anhydrides **1** ont été préparés selon la méthode décrite dans *Organic Syntheses* (10) pour l'anhydride phénylboronique **1** (Ar = C_6H_5—). Dans certains cas nous n'avons pas retrouvé les points de fusion antérieurement décrits, malgré une purification soignée. Pour certains composés le passage aux anhydrides n'est pas spontané, la déshydratation nécessite un chauffage prolongé à 100°.

$(Ar - B - O)_3$
1

N°	Ar	Rdt %	F°	F° litt.
1	C_6H_5 —	90	214	214-216 (10)
2	p-CH_3 — C_6H_4 —	52	275	259-260 (12)
3	o-CH_3 — C_6H_4 —	50	205	160-161 (12)
4	p-CH_3O — C_6H_4 —	44	213	206-207 (11)

Les anhydrides **1** sont facilement estérifiés, selon la méthode décrite par Torssell (13) en ester butylique **2**.

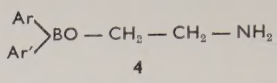
Les esters boriniques **3** sont obtenus par action d'un organométallique sur les esters boroniques **2**. Les dérivés lithiens donnent des rendements nettement supérieurs à ceux obtenus par les magnésiens. Les dialcynylbores, pyridine **6** pouvaient être obtenus à partir des composés **3**, **4** ou **5**, l'ester borinique du type **3** a donc été isolé

($Ar = Ar' = C_6H_5$, $Eb_{0,5} = 120°$ Rdt = 59 %),

il est facilement chloré en dérivé **5** par le pentachlorure de phosphore (16)

($Ar = Ar' = C_6H_5$, $Eb_3 = 112°$, Rdt = 70 %).

Les esters aminoéthyliques **4** ci-dessous ont été préparés par estérification directement dans le milieu réactionnel :



4

N°	Ar	Ar'	Rdt %	F°
5	C_6H_5 —	C_6H_5 —	70	192 (*a*)
6	C_6H_5 —	p-CH_3 — C_6H_4 —	30	164 (*b*)
7	C_6H_5 —	m-CH_3 — C_6H_4 —	45	165
8	C_6H_5 —	o-CH_3 — C_6H_4 —	50	146
9	p-CH_3 — C_6H_4 —	p-CH_3O — C_6H_4 —	36	171

(*a*) F = 190-192° (14, 15); (*b*) F = 163-164° (14).

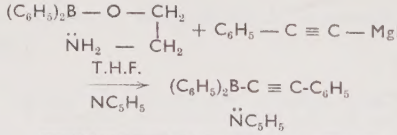
Étude des facteurs de la réaction.

Nature du dérivé du bore.

Pour la préparation des composés **6** les esters **3** se sont révélés peu réactifs vis-à-vis des magnésiens acétyléniques; par contre les dérivés chlorés **5** réagissent bien, mais leur synthèse nécessite une étape supplémentaire. Ils sont peu stables, leur emploi est seulement intéressant quand le carbure acétylénique de départ n'est pas commercial. Nous avons donc employé les esters aminoéthyliques **4** qui cristallisent facilement et sont d'une stabilité remarquable vis-à-vis de l'oxygène et de l'eau; d'ailleurs certains peuvent être recristallisés en milieu aqueux.

Quantité de magnésien.

Cette étude a été faite dans le cas suivant, en employant le tétrahydrofuranne comme solvant :



Mole de magnésien pour 1 mole d'ester	Rdt %
1	0
1,3	20
2	69
3	68
4	69
5	70

Le tableau ci-dessus montre que deux moles de magné-

$$\begin{matrix} Ar \\ Ar' \end{matrix}\!\!>\!BC \equiv C - R,\ NC_5H_5$$

6

N°	Ar	Ar'	R	F°	Rdt %
10	C_6H_5 —	C_6H_5 —	C_6H_5 —	158	70
11	C_6H_5 —	C_6H_5 —	H —	150	41
12	C_6H_5 —	C_6H_5 —	CH_3 —	170	56
13	C_6H_5 —	C_6H_5 —	*p*-Br — C_6H_4 —	165	77
14	C_6H_5 —	C_6H_5 —	$C_{14}H_9$ — CH_2 — (*a*)	205	48
15	C_6H_5 —	C_6H_5 —	$CH_2 = CH$ —	130	41
16	C_6H_5 —	C_6H_5 —	$CH_2 = C(CH_3)$ —	130	70
17	C_6H_5 —	C_6H_5 —	C_5H_7 — (*b*)	163	60
18	C_6H_5 —	C_6H_5 —	C_9H_{15} — (*c*)	154	60
19	C_6H_5 —	C_6H_5 —	C_6H_9 — (*d*)	139	70
20	C_6H_5 —	C_6H_5 —	C_2H_5 — O — CH_2 —	150	60
21	C_6H_5 —	C_6H_5 —	C_5H_9O — O — $(CH_3)_2$ — (*e*)	133	47,5
22	C_6H_5 —	C_6H_5 —	CH_3 — C ≡ C — (*f*)	145	40
23	C_6H_5 —	C_6H_5 —	C_2H_5 — C ≡ C — (*f*)	156	32
24	C_6H_5 —	*p*-CH_3 — C_6H_4 —	C_6H_5 —	145	63
25	C_6H_5 —	*p*-CH_3 — C_6H_4 —	H —	128	50
26	C_6H_5 —	*p*-CH_3 — C_6H_4 —	CH_3 —	138	47
27	C_6H_5 —	*m*-CH_3 — C_6H_4 —	C_6H_5 —	125	89
28	C_6H_5 —	*m*-CH_3 — C_6H_4 —	H —	117	32
29	C_6H_5 —	*m*-CH_3 — C_6H_4 —	CH_3 —	145	38
30	C_6H_5 —	*o*-CH_3 — C_6H_4 —	C_6H_5 —	141	50
31	C_6H_5 —	*o*-CH_3 — C_6H_4 —	H —	137	27
32	C_6H_5 —	*o*-CH_3 — C_6H_4 —	CH_3 —	138	20
33	*p*-CH_3 — C_6H_4 —	*p*-CH_3O — C_6H_4 —	C_6H_5 —	160	46
34	*p*-CH_3 — C_6H_4 —	*p*-CH_3O — C_6H_4 —	H —	153	38,5

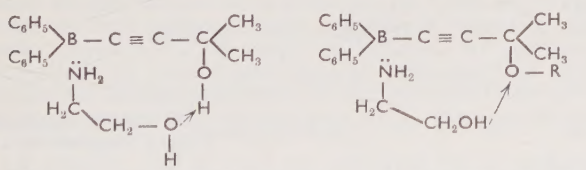
(*a*) $C_{14}H_9$ —: anthranyl-9; (*b*) C_5H_7 —: cyclopentène-1 yl; (*c*) C_9H_{15} —: diméthyl-1,1 méthyl-6 cyclohexène-1 yl; (*d*) C_6H_9 —: cyclohexène-1 yl; (*e*) C_5H_9O —: tétrahydropyrannyl-2; (*f*) composés préparés à partir du diphénylchloroborе.

sien, sont indispensable pour réaliser cette synthèse avec un rendement maximum. La première mole réagissant vraisemblablement avec la fonction amine de l'ester **4**. Ce fait est corroboré par le dégagement gazeux que l'on constate dans le cas du propyne et de l'acétylène.

Rôle de la base azotée.

Les diarylalcynylbores formés dans le milieu réactionnel sont complexés par l'éthanolamine, généralement ils cristallisent difficilement. L'addition de pyridine permet d'obtenir des complexes stables recristallisant bien. Dans le cas où le groupe alcynyle dérive d'un alcool ou d'un éther α-acétylénique le complexe aminoéthylique cristallise aisément. La transamination par la pyridine n'est pas possible pour les composés possédant une fonction alcool, mais elle est aisée pour les éthers. Cette différence de comportement pourrait provenir de la différence des liaisons hydrogène qui s'établissent dans les deux cas.

Les composés obtenus ont vraisemblablement les formules suivantes :



Mode opératoire général.

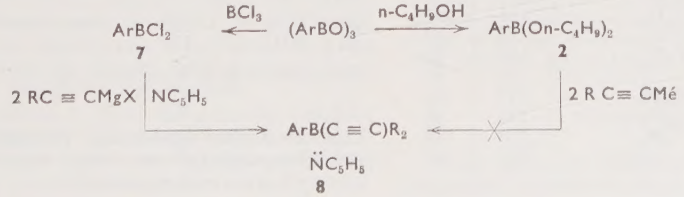
Nous avons donc adopté le mode opératoire suivant : à 0,03 mole de magnésien acétylénique en solution dans le tétrahydrofuranne, on ajoute, à la température ambiante, 0,01 mole d'ester aminoéthylique solubilisé par un minimum de tétrahydrofuranne. On observe un effet thermique variable suivant le composé acétylénique employé; les réactifs sont laissés en contact 2 h environ, puis on introduit un excès de pyridine (5 moles pour 1 mole). L'hydrolyse est faite par une solution saturée de chlorure d'ammonium.

$(C_6H_5)_2B - C \equiv C(OR')R_2,\ NH_2CH_2CH_2OH$

N°	R	R'	F°	Rdt %
36	CH_3 —	H —	140	67
37	CH_3 —	(*e*) C_5H_9O —	148	49

II. — Aryldialcynylbores, pyridine : 8.

Une synthèse analogue à la précédente à partir des esters arylboroniques **2** s'est révélée impossible, ces esters sont peu réactifs vis-à-vis des alcynures métalliques (K,Na,Mg), nous avons employé un aryldichlorobore **7** et un magnésien acétylénique.



Les anhydrides arylboroniques précédemment obtenus sont facilement transformés en dérivés chlorés par le trichlorure de bore (17, 18).

$Ar - BCl_2$
7

N°	Ar	E°	Rdt %
38	C_6H_5 —	47_5 (*a*)	77
39	*o*-CH_3 — C_6H_4 —	$65_{0,4}$ (*b*)	32
40	*p*-CH_3O — C_6H_4 —	$115_{0,4}$ (*c*)	30
41	*p*-CH_3 — C_6H_4 —	76-$77_{0,7}$ (*d*)	45

(*a*) Eb_{14} = 59-63 (17); (*b*) Eb_{28} = 96-97 (19); (*c*) $Eb_{0,05}$ = 85 (18); (*d*) $Eb_{0,2}$ = 42 (17).

D'une façon générale l'aryldichloroborе **7** en solution dans le tétrahydrofuranne est versé dans la solution magnésienne, la température de la réaction étant de l'ordre de —30, —10°. Ce facteur est très important, car si la température est trop basse, la réaction n'a pas lieu; si elle est trop élevée le mélange réactionnel brunit rapidement, les produits formés deviennent difficiles à purifier et les rendements s'abaissent notablement. En réalité les températures optimales dépendent de la nature des substituants Ar et alcynyles fixés sur le bore. Les chiffres ci-dessous sont relatifs au cas du phénylacétylène :

Ar	T° optimales
C_6H_5 —	— 30
p-CH_3 — C_6H_4 —	— 30
o-CH_3 — C_6H_4 —	— 20
p-CH_3O — C_6H_4 —	— 20

Avant de faire l'hydrolyse les produits sont complexés par de la pyridine.

$Ar - B(C \equiv C - R)_2, NC_5H_5$
8

N°	Ar	R	F°	Rdt %
42	C_6H_5 —	C_6H_5 —	139	46
43	C_6H_5 —	CH_3 —	158	39
44	C_6H_5 —	C_6H_9 —	113	74
45	*p*-CH_3 — C_6H_4 —	C_6H_5 —	154	20
46	*p*-CH_3 — C_6H_4 —	CH_3 —	135	30
47	*p*-CH_3 — C_6H_4 —	C_6H_9 —	163	30
48	*p*-CH_3 — C_6H_4 —	$CH_3 = C(CH_3)$ —	135	50
49	*p*-CH_3O — C_6H_4 —	C_6H_5 —	170	34
50	*o*-CH_3 — C_6H_4 —	C_6H_5 —	152	16
51	*o*-CH_3 — C_6H_4 —	CH_3 —	132	23
52	*o*-CH_3 — C_6H_4 —	$CH_2 = C(CH_3)$ —	124	50

III. — Propriétés des diarylalcynylbores, pyridine 6 et des aryldialcynylbores, pyridine 8.

Les mono et diarylalcynylbores sont des solides ayant des points de fusion nets. Ils sont généralement insolubles dans les carbures et solubles dans les étheroxydes.

Stabilité de la liaison bore-carbone.

La liaison bore-carbone acétylénique semble assez fragile en milieu acide. Les alcynylbores sont décomposés par les acides dilués; cette sensibilité résulte de la décomplexation des composés. L'acide diarylborinique qui se forme n'étant pas stable dans ces conditions donne l'acide arylboronique correspondant.

En milieu basique la rupture est beaucoup plus difficile, elle ne se produit qu'avec les bases fortes : par exemple l'alcynylation de la benzophénone par le diphényl éthynylbore, pyridine, en présence de potasse sèche, ne fournit pas l'alcool attendu mais le tétraphényl-1,1,4,4 diol-1,4 butyne **2** :

$$(C_6H_5)_2B - C \equiv CH, NC_5H_5 + (C_6H_5)_2C = O \longrightarrow (C_6H_5)_2C(OH) - C \equiv C - C(OH)(C_6H_5)_2$$

$$(C_6H_5)_2B - C \equiv C - C(OH)(C_6H_5)_2, NC_5H_5$$

Le composé acétylénique vrai **6** (R = H) peut être dosé par l'iodomercurate de potassium (20) : temps maximum de contact des réactifs : 5 mn; au delà on obtient un résultat par excès qui est dû à la décomposition du produit, avec libération d'acétylène, provoquée par le réactif mercurique (21). On peut baser sur cette apparition quantitative d'acétylénique vrai une méthode de dosage des alcynylbores **6** et **8**. Le temps de contact nécessaire varie de 15 à 45 mn.

Hydrogénation catalytique des alcynylbores **6** *et* **8**.

Les alcynylbores **6** et **8** peuvent être partiellement hydrogénés ou totalement hydrogénés sans que la liaison bore-carbone acétylénique soit affectée.

a) *Semi-hydrogénation.*

En employant le palladium sur carbonate de calcium comme catalyseur, l'hydrogénation peut être arrêtée au stade éthylénique. Dans certains cas nous avons diminué l'activité du catalyseur par de la pyridine (2 à 3 moles de pyridine pour 1 mole de composé boré) afin que la courbe d'hydrogénation présente un palier net.

$(C_6H_5)_2BCH = CH - R, NC_5H_5$
9

N°	R	F°	Rdt % (hydrog.)	Rdt % (synthèse magnésienne)
53	C_6H_5 —	143	Quantitatif	32
54	CH_3 —	139	—	28

Nous avons également préparé les alcénylbores par synthèse magnésienne d'une manière analogue à celle des alcynylbores correspondants

$$(C_6H_5)_2B-C\equiv C-R,\ NC_5H_5 \xrightarrow{H_2,\ Pd} (C_6H_5)_2BCH=CH-R,\ NC_5H_5$$

$$(C_6H_5)_2B-O-CH_2 \\ \quad\quad\quad | \\ \ddot{N}H_2-CH_2 + R-CH=CH-MgBr \xrightarrow{NC_5H_5}$$

Les composés préparés par synthèse magnésienne se sont révélés identiques à ceux obtenus par semi-hydrogénation. Ils ont certainement une stéréochimie *cis*, les deux bromures éthyléniques de départ, à l'équilibre, sont en majorité *cis*. Les rendements des synthèses étant peu élevés il est permis de penser que seul l'isomère *cis* a été isolé.

b) *Hydrogénation totale.*

En employant le platine comme catalyseur les diarylalcynylbores **6** et les aryldialcynylbores **8** sont totalement hydrogénés.

$$(C_6H_5)_2B-C\equiv C-R \\ \ddot{N}C_5H_5$$

R	δppm	δppm (carbure corresp.)
H	2,56	1,74
CH_3-	1,90	1,71
$CH_3-C\equiv C-$	1,87	1,75

(spectres enregistrés à 60 MHz, Varian A 60, déplacements chimiques en ppm ± 0,02 référence interne : tétraméthylsilane).

$$Ar(Ar')B-CH_2-CH_3-R,\ NC_5H_5$$
10

N°	Ar	Ar'	R	F°	Rdt % (hydr.)	Rdt % (synth.) (*c*)
55	C_6H_5-	C_6H_5-	C_6H_5-	115	Quant.	64
56	C_6H_5-	C_6H_5-	H—	128	—	58
57	C_6H_5-	C_6H_5-	CH_3-	112	—	57
58	C_6H_5-	C_6H_5-	$C_{14}H_9-CH_2-$ (*a*)	184	—	
59	C_6H_5-	C_6H_5-	C_6H_{11} — (*b*)	108	—	
60	C_6H_5-	C_6H_5-	$C_2H_5O-CH_2-$	95	—	
61	C_6H_5-	p-$CH_3-C_6H_4-$	C_6H_5-	108	—	
62	C_6H_5-	m-$CH_3-C_6H_4-$	C_6H_5-	105	—	
63	C_6H_5-	o-$CH_3-C_6H_4-$	C_6H_5-	96	—	
64	p-$CH_3-C_6H_4-$	p-$CH_3O-C_6H_4-$	C_6H_5-	113	—	

(*a*) $C_{14}H_9$ = anthranyl-9; (*b*) C_6H_{11} = cyclohexyl, dans le cas du diphényl-(cyclohexényl-2)-bore, pyridine la double liaison nucléaire est aussi hydrogénée. (*c*) Les composés préparés par synthèse magnésienne sont identiques à ceux obtenus par hydrogénation catalytique.

Étude spectrographique.

Sur les spectres IR des monoalcynylbores, pyridine **6**, et des alcénylbores, pyridine **9** les bandes caractérisant la triple et la double liaison n'apparaissent pas de manière perceptible.

Les composés **6** (R = CH_3) présentent une faible bande à 2 180 cm^{-1} caractérisant la triple liaison. Le spectre du diphényléthynylbore-pyridine montre seulement la bande de valence du groupe ≡CH intense à 3 280 cm^{-1} et la bande de déformation de ce même groupe à 660 cm^{-1}. Par contre les aryl dialcynyl bores, pyridine **8** possèdent une bande moyenne à 2 200 cm^{-1}. Les spectres des composés comportant un reste aminoéthylique présentent les deux bandes des amines primaires à 3 240 cm^{-1} et 3 300 cm^{-1} cet abaissement étant certainement dû au complexe formé par le bore et l'azote.

Les spectres UV ne sont pas perturbés par la présence du bore, la position des maxima d'absorption et leur intensité sont celles des carbures correspondants, en particulier dans le cas des composés dialcynylés **8** la valeur de ε est double de celle du carbure de départ; cela pouvant constituer une méthode de dosage de ces produits.

Les alcynylbores, pyridine **6** étant difficilement solubles dans les solvants généralement utilisés en résonance magnétique nucléaire, nous avons seulement fait les spectres de 3 composés en solution saturée dans le dioxanne.

Le déplacement vers les champs faibles que l'on constate, par rapport aux carbures correspondants est due à l'électronégativité du groupe $B(C_6H_5)_2$ substituant le carbure acétylénique malgré l'apport d'électrons de la pyridine.

Partie expérimentale.

La pureté des produits a été contrôlée par dosage de l'amine complexante. Pour les produits complexés à l'éthanolamine nous avons utilisé un dosage acidimétrique en solution aqueuse de la fonction amine, et pour ceux complexés par la pyridine, l'acide perchlorique en milieu acétique.

Les résultats obtenus par acidimétrie, toujours en bon accord avec la théorie ne sont généralement pas mentionnés dans la partie expérimentale.

Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectrographe Perkin-Elmer 237 à réseau ou 125 à réseau, les spectres UV sur un spectrographe Perkin-Elmer 337 ou sur un spectrographe Leres à partir de solution dans l'alcool éthylique. Les points de fusion des différents produits obtenus ont été déterminés au bloc Köfler.

Les noms des produits sont suivis d'un numéro correspondant aux formules figurant dans les différents tableaux.

Anhydride p-tolylboronique **2**.

Mode opératoire analogue à celui de l'anhydride phénylboronique (10). 1 mole (110 cm^3) de borate de méthyle et 1 mole de

solution éthérée normale de bromure de *p*-tolyl-magnésium sont introduites simultanément dans 300 cm³ d'éther anhydre à — 60°. Quand l'introduction est terminée on laisse la température remonter à — 20°. Après 2 h d'agitation, on hydrolyse par de l'acide chlorhydrique à 10 %. Recristallisation dans l'eau et chauffage à 110° pendant 4 h.

Poids = 61,4 g; Rdt = 52 %; F = 275°[F = 259° (12)].

Anhydride o-tolylboronique **3**.

Mode opératoire analogue à 2.1 mole (110 cm³) de borate de méthyle et 1 mole de solution éthérée normale de bromure d'*o*-tolyl-magnésium. Recristallisation dans le cyclohexane.

Poids = 59 g; Rdt = 50 %; F = 205° [F = 161°(12)].

Analyse $(C_7H_7BO)_3$:

Calc. % :	C	71,18	H	5,92	B	9,32
Tr. :		71,20		5,84		9,72.

Anhydride p-anisylboronique **4**.

Mode opératoire analogue à 2.1 mole (110 cm³) de borate de méthyle et 1 mole de solution éthérée normale de bromure de *p*-anisyl-magnésium. Recristallisation dans le tétrachlorure de carbone.

Poids = 52 g; Rdt = 44 %; F = 213° [F = 206° (11)].

Analyse $(C_7H_7BO_2)_3$:

Calc. % :	C	62,68	H	5,22	B	8,20
Tr. :		62,58		5,25		7,83.

Diphénylborinate d'aminoéthyle **5**.

La réaction est entièrement faite sous azote. On refroidit 300 cm³ d'éther anhydre à — 60°; puis, sous forte agitation, 0,5 mole (127 cm³) de phénylboronate de butyle et 0,5 mole d'une solution éthérée normale de phényllithium sont introduits simultanément. La température lors de l'introduction ne doit pas dépasser — 60°. Après 2 h d'agitation, on laisse la température monter à — 10° environ. L'hydrolyse est faite par de l'acide chlorhydrique dilué, puis on extrait à l'éther, après concentration sous vide, le résidu est traité par un mélange de 250 cm³ d'éthanol à 60 % et de 1 mole de monoéthanolamine. L'ester cristallise instantanément dans le milieu après agitation. Recristallisation dans l'éthanol.

Poids = 79 g; Rdt = 70 %; F = 192° [190° (14)].

$C_{14}H_{16}BNO$ pureté par dosage acidimétrique : 99,9 %.

Phényl-p-tolylborinate d'aminoéthyle **6**.

Mode opératoire analogue à **5**.

0,5 mole (127 cm³) de phénylboronate de butyle et 0,5 mole d'une solution éthérée normale de *p*-tolyllithium. Température de la réaction — 60°; température de l'hydrolyse — 10°. Recristallisation dans l'éthanol.

Poids = 36 g; Rdt = 30 %; F = 164° [163° (14)].

$C_{15}H_{18}BNO$ pureté par dosage acidimétrique : 99,8 %.

Phényl-m-tolylborinate d'aminoéthyle **7**.

Mode opératoire analogue à **5**.

0,5 mole (127 cm³) de phénylboronate de butyle et 0,5 mole d'une solution éthérée normale de *m*-tolyllithium. Température de la réaction — 35°; température de l'hydrolyse 0°. Recristallisation dans l'éthanol.

Poids = 54 g; Rdt = 45 %; F = 165°.

Analyse $C_{15}H_{18}BNO$:

Calc. % :	C	75,31	H	7,53	B	4,60
Tr. :		75,41		7,61		4,51.

Phényl-o-tolylborinate d'aminoéthyle **8**.

Mode opératoire analogue à **5**.

0,5 mole (127 cm³) de phénylboronate de butyle et 0,5 mole d'une solution éthérée normale d'*o*-tolyllithium. Température de la réaction — 30°; température de l'hydrolyse + 10°. Recristallisation dans l'éthanol.

Poids = 50 g; Rdt = 49 %; F = 146°.

Analyse $C_{15}H_{18}BNO$:

Calc. % :	C	75,31	H	7,53	B	4,60
Tr. :		75,22		7,50		4,67.

p-tolyl-p-anisylborinate d'aminoéthyle **9**.

Mode opératoire analogue à **5**.

0,25 mole (63,5 cm³) de *p*-tolylboronate de butyle et 0,25 mole d'une solution éthérée normale de *p*-anisyllithium. Température de la réaction — 40°; température de l'hydrolyse 0°. Recristallisation dans l'éthanol.

Poids = 25 g; Rdt = 37 %; F = 171°.

Analyse $C_{16}H_{20}BNO_2$:

Calc. % :	C	71,37	H	7,43	B	4,08
Tr. :		71,58		7,34		4,04.

Alcynylbores, pyridine.

Diphényl-phényléthynyl-bore, pyridine **10**.

0,01 mole (2,25 g) de diphénylborinate d'aminoéthyle solubilisé par un minimum de tétrahydrofuranne est ajouté goutte à goutte à 0,03 mole de bromure de phényléthynyl-magnésium. On observe un effet thermique de 6°; on laisse la réaction se poursuivre pendant la nuit, un fort excès de pyridine (5 moles pour 1 mole) est ajouté, après une demi-heure on hydrolyse par une solution saturée de chlorure d'ammonium. Ensuite on extrait à l'éther et sèche sur sulfate de sodium. Les solvants sont évaporés sous vide et on reprend par du méthanol. Le produit cristallise rapidement; il est recristallisé dans le tétrachlorure de carbone.

Poids = 2,4 g; Rdt = 70 %; F = 158°.

Analyse $C_{25}H_{20}BN$:

Calc. % :	C	86,95	H	5,79	B	3,18
Tr. :		86,82		6,20		3,40.

λ_{max} mμ ($\varepsilon.10^{-3}$) : 235 (29), 245 (25).

Diphényl-éthynyl-bore, pyridine **11**.

Mode opératoire analogue à **10**.

0,01 mole (2,25 g) de diphénylborinate d'aminoéthyle et 0,03 mole de monomagnésien de l'acétylène. Effet thermique 3°, on observe un dégagement gazeux. Recristallisation dans le tétrachlorure de carbone.

Poids = 1,1 g; Rdt = 41 %; F = 150°.

Analyse $C_{19}H_{16}BN$:

Calc. % :	C	84,76	H	5,94	B	4,09
Tr. :		84,60		6,05		4,10.

Pureté par dosage rapide de la fonction — C ≡ CH par la méthode à l'iodomercurate de potassium : 99,9 %.

Diphényl-propynyl-bore, pyridine **12**.

Mode opératoire analogue à **10**.

0,01 mole (2,25 g) de diphénylborinate d'aminoéthyle et 0,03 mole de bromure de propynyl-magnésium. Effet thermique 4°, on observe un dégagement gazeux. Recristallisation dans le tétrachlorure de carbone.

Poids = 1,6 g; Rdt = 56 %; F = 170°.

Analyse $C_{20}H_{18}BN$:

Calc. % :	C	84,80	H	6,36	B	3,88
Tr. :		84,49		6,35		4,33.

Diphényl-p-bromophényléthynyl-bore, pyridine **13**.

Mode opératoire analogue à **10**.
0,003 mole (0,7 g) de diphénylborinate d'aminoéthyle et 0,1 mole de bromure de *p*-bromophényléthynyl-magnésium. Effet thermique 9°; recristallisation dans le tétrachlorure de carbone.
Poids = 1 g; Rdt = 77 %; F = 165°.

Analyse $C_{25}H_{19}BBrN$:

Calc. % :	C 70,58	H 4,70	B 2,58
Tr. :	70,83	4,77	2,62.

λ_{max} mμ (ε.10^{-3}) : 245 (29), 265 (23).

Diphényl-[(anthranyl-9)-3 propyne-1] yl-bore, pyridine **14**.

Mode opératoire analogue à **10**.
0,003 mole (0,7 g) de diphénylborinate d'aminoéthyle et 0,01 mole de bromure de [(anthranyl-9)-3 propyne-1] yl-magnésium. Effet thermique 4°; recristallisation dans le xylène.
Poids = 0,7 g; Rdt = 48 %; F = 205°.

Analyse $C_{34}H_{26}BN$:

Calc. % :	C 88,89	H 5,66	B 2,39
Tr. :	88,61	5,91	2,80.

Diphényl-(butène-3 yne-1) yl-bore, pyridine **15**.

Mode opératoire analogue à **10**.
0,01 mole (2,25 g) de diphénylborinate d'aminoéthyle et 0,03 mole de bromure de (butène-3 yne-1)yl-magnésium. Effet thermique 4°; recristallisation dans le tétrachlorure de carbone.
Poids = 1,2 g; Rdt = 41 %; F = 130°.

Analyse $C_{21}H_{18}BN$:

Calc. % :	C 85,43	H 6,10	B 4,75
Tr. :	85,33	6,45	4,51.

λ_{max} mμ (ε.10^{-3}) : 228 (17).

Diphényl-(méthyl-3 butène-3 yne-1) yl-bore, pyridine **16**.

Mode opératoire analogue à **10**.
0,01 mole (2,25 g) de diphénylborinate d'aminoéthyle et 0,03 mole de (méthyl-3 butène-3 yne-1) yl-magnésium. Effet thermique 4°; recristallisation dans le tétrachlorure de carbone.
Poids = 2,2 g; Rdt = 70 %; F = 130°.

Analyse $C_{22}H_{20}BN$:

Calc. % :	C 85,43	H 6,47	B 3,53
Tr. :	85,23	6,36	3,83.

λ_{max} mμ (ε.10^{-3}) : 228 (21).

Diphényl-[(cyclopentène-1 yl) éthynyl]-bore, pyridine **17**.

Mode opératoire analogue à **10**.
0,01 mole (2,25 g) de diphénylborinate d'aminoéthyle et 0,03 mole de bromure de (cyclopentanène-1 yl) éthynyl-magnésium. Effet thermique 7°; recristallisation dans le tétrachlorure de carbone.
Poids = 2,1 g; Rdt = 60 %; F = 163°.

Analyse $C_{24}H_{22}BN$:

Calc. % :	C 85,97	H 6,57	B 3,29
Tr. :	85,62	6,30	3,05.

λ_{max} mμ (ε.10^{-3}) : 233 (17,5).

Diphényl-[triméthyl-2,2,6 cyclohexène-1 yl) éthynyl]-bore, pyridine **18**.

Mode opératoire analogue à **10**.
0,01 mole (2,25 g) de diphénylborinate d'aminoéthyle et 0,03 mole de bromure (triméthyl-2,2,6 cyclohexène-1 yl) éthynyl-magnésium. Effet thermique 16°; recristallisation dans le tétrachlorure de carbone.
Poids = 2,4 g; Rdt = 60 %; F = 154°.

Analyse $C_{28}H_{30}BN$:

Calc. % :	C 84,93	H 7,67	B 2,81
Tr. :	84,79	7,78	2,74.

λ_{max} mμ (ε.10^{-3}) : 233 (15).

Diphényl-[(cyclohexène-1 yl) éthynyl]-bore, pyridine **19**.

Mode opératoire analogue à **10**.
0,01 mole (2,25 g) de diphénylborinate d'aminoéthyle et 0,03 mole de bromure de (cyclohexène-1 yl) éthynyl-magnésium. Effet thermique 8°; recristallisation dans le tétrachlorure de carbone.
Poids = 2,5 g; Rdt = 70 %; F = 125°.

Analyse $C_{25}H_{24}BN$:

Calc. % :	C 85,94	H 7,42	B 2,92
Tr. :	85,57	7,44	3,17.

λ_{max} mμ (ε.10^{-3}) : 232 (22).

Diphényl-éthoxy-3 propyne-1 yl-bore, pyridine **20**.

Mode opératoire analogue à **10**.
0,001 mole (2,25 g) de diphénylborinate d'aminoéthyle et 0,03 mole de bromure d'éthoxy-3 propynyl-magnésium. Effet thermique 6°; recristallisation dans un mélange (1 : 1) de chloroforme-éther de pétrole.
Poids = 2 g; Rdt = 60 %; F = 150°.

Analyse $C_{22}H_{22}BNO$:

Calc. % :	C 80,73	H 6,94	B 3,37
Tr. :	81,16	7,14	3,67.

Diphényl-(méthyl-3 pyrannyloxy-3 butyne) yl-bore, pyridine **21**.

Mode opératoire analogue à **10**.
0,01 mole (2,25 g) de diphénylborinate d'aminoéthyle et 0,03 mole de bromure de (méthyl-3 pyrannyloxy-3 butyne) yl-magnésium. Effet thermique 4°; recristallisation dans un mélange (1 : 1) tétrachlorure de carbone-pentane.
Poids = 2 g; Rdt = 47,5 %; F = 133°.

Analyse $C_{27}H_{30}BNO_2$:

Calc. % :	C 78,83	H 7,29	B 2,67
Tr. :	79,08	7,61	3,97.

Diphényl-[(pentadiyne-1,3)-1] yl-bore, pyridine **22**.

A 0,01 mole (2 g) de diphénylchlorobore en solution dans le tétrahydrofuranne on ajoute 0,01 mole de bromure de (pentadiyne-1-3)-1 yl-magnésium (+ 10 % d'excès) à — 25° environ. Le mélange réactionnel est agité à — 10° pendant 1 h, puis on introduit un fort excès de pyridine (5 moles pour 1), après 20 mn, on hydrolyse par une solution saturée de chlorure d'ammonium. Extraction à l'éther, séchage sur sulfate de sodium, évaporation sous vide des solvants; on reprend par de l'éthanol, le produit cristallise rapidement, recristallisation dans le cyclohexane.
Poids = 1,2 g; Rdt = 40 %; F = 145°.

Analyse $C_{22}H_{18}BN$:

Calc. % :	C 85,99	H 5,86	B 3,58
Tr. :	85,61	5,78	3,61.

λ_{max} mμ (ε.10^{-3}) : 240 (10).

Diphényl-[(hexadiyne-1,3)-1] yl-bore, pyridine **23**.

Mode opératoire analogue à **10**.
0,01 mole (2 g) de diphénylchlorobore et 0,01 mole de (hexadiyne-1,3)-1 yl-magnésium (+ 10 % d'excès). Température de la

réaction — 40°; recristallisation dans un mélange (1 : 1) tétrachlorure de carbone-éther de pétrole.
Poids = 1 g; Rdt = 32 %; F = 156°.

Analyse $C_{24}H_{22}BN$:

Calc. % :	C	85,97	H	6,57	B	3,28
Tr.	:	85,39		6,43		3,42.

λ_{max} mμ ($\varepsilon.10^{-3}$) : 240 (16).

Diphényl-p-tolyl-phényléthynyl-bore, pyridine **24**.

Mode opératoire analogue à **10**.
0,01 mole (2,4 g) de phényl-*p*-tolylborinate d'aminoéthyle et 0,03 mole de bromure de phényléthynyl-magnésium. Recristallisation dans le tétrachlorure de carbone.
Poids = 2,3 g; Rdt = 63 %; F = 145°.

Analyse $C_{26}H_{22}BN$:

Calc. % :	C	86,90	H	6,13	B	3,06
Tr.	:	86,65		6,37		2,94.

λ_{max} mμ ($\varepsilon.10^{-3}$) : 235 (25), 245 (27,5).

Phényl-p-tolyl-éthynyl-bore, pyridine **25**.

Mode opératoire analogue à **10**.
0,01 mole (2,4 g) de phényl-*p*-tolylborinate d'aminoéthyle et 0,03 mole de bromure d'éthynyl-magnésium. Recristallisation dans le tétrachlorure de carbone.
Poids = 1,4 g; Rdt = 50 %; F = 128°.

Analyse $C_{20}H_{18}BN$:

Calc. % :	C	84,81	H	6,36	B	3,88
Tr.	:	84,99		6,44		3,83.

Phényl-p-tolyl-propyne-1 yl-bore, pyridine **26**.

Mode opératoire analogue à **10**.
0,01 mole (2,4 g) de phényl-*p*-tolylborinate d'aminoéthyle et 0,03 mole de bromure de propyne-1 yl-magnésium. Recristallisation dans le tétrachlorure de carbone.
Poids = 1,4 g; Rdt = 47 %; F = 138°.

Analyse $C_{21}H_{20}BN$:

Calc. % :	C	84,84	H	6,73	B	3,73
Tr.	:	84,31		6,76		3,42.

Phényl-m-tolyl-phényléthynyl-bore, pyridine **27**.

Mode opératoire analogue à **10**.
0,01 mole (2,4 g) de phényl-*m*-tolylborinate d'aminoéthyle et 0,03 mole de bromure de phényléthynyl-magnésium. Recristallisation dans le tétrachlorure de carbone.
Poids = 3,2 g; Rdt = 89 %; F = 125°.

Analyse $C_{26}H_{22}BN$:

Calc. % :	C	86,90	H	6,13	B	3,06
Tr.	:	86,48		6,00		3,33.

λ_{max} mμ ($\varepsilon.10^{-3}$) : 235 (29), 245 (27).

Phényl-m-tolyl-éthynyl-bore, pyridine **28**.

Mode opératoire analogue à **10**.
0,01 mole (2,4 g) de phényl-*m*-tolylborinate d'aminoéthyle et 0,03 mole de bromure d'éthynyl-magnésium. Recristallisation dans le tétrachlorure de carbone.
Poids = 0,9 g; Rdt = 32 %; F = 117°.

Analyse $C_{20}H_{19}BN$:

Calc. % :	C	84,81	H	6,36	B	3,88
Tr.	:	84,46		6,33		3,89.

Phényl-m-tolyl-propyne-1 yl-bore, pyridine **29**.

Mode opératoire analogue à **10**.
0,01 mole (2,4 g) de phényl-*m*-tolylborinate d'aminoéthyle et 0,03 mole de bromure de propyne-1 yl-magnésium. Recristallisation dans le tétrachlorure de carbone.
Poids = 1,1 g; Rdt = 38 %; F = 145°.

Analyse $C_{21}H_{20}BN$:

Calc. % :	C	84,84	H	6,73	B	3,73
Tr.	:	85,15		6,74		3,61.

Phényl-o-tolyl-phényléthynyl-bore, pyridine **30**.

Mode opératoire analogue à **10**.
0,01 mole (2,4 g) de phényl-*o*-tolylborinate d'aminoéthyle et 0,03 mole de bromure de phényléthynyl-magnésium. Recristallisation dans le tétrachlorure de carbone.
Poids = 1,8 g; Rdt = 50 %; F = 141°.

Analyse $C_{26}H_{22}BN$:

Calc. % :	C	86,90	H	6,13	B	3,06
Tr.	:	87,05		6,37		2,92.

λ_{max} mμ ($\varepsilon.10^{-3}$) : 235 (33), 245 (35).

Phényl-o-tolyl-éthynyl-bore, pyridine **31**.

Mode opératoire analogue à **10**.
0,01 mole (2,4 g) de phényl-*o*-tolylborinate d'aminoéthyle et 0,03 mole de bromure d'éthynyl-magnésium. Recristallisation dans le tétrachlorure de carbone.
Poids = 0,8 g; Rdt = 27 %; F = 137°.

Analyse $C_{20}H_{19}BN$:

Calc. % :	C	84,81	H	6,36	B	3,88
Tr.	:	84,98		6,15		3,92.

Phényl-o-tolyl-propyne-1 yl-bore, pyridine **32**.

Mode opératoire analogue à **10**.
0,01 (2,4 g) mole de phényl-*o*-tolyborinate d'aminoéthyle et 0,03 mole de bromure de propyne-1 yl-magnésium. Recristallisation dans le tétrachlorure de carbone.
Poids = 0,6 g; Rdt = 20 %; F = 138°.

Analyse $C_{21}H_{20}BN$:

Calc. % :	C	84,84	H	6,73	B	3,73
Tr.	:	84,88		6,58		3,68.

p-Tolyl-p-anisyl-phényléthynyl-bore, pyridine **33**.

Mode opératoire analogue à **10**.
0,01 mole de (2,7 g) *p*-tolyl-*p*-anisylborinate d'aminoéthyle et 0,03 mole de bromure de phényléthynyl-magnésium. Recristallisation dans le tétrachlorure de carbone.
Poids = 1,8 g; Rdt = 46 %; F = 160°.

Analyse $C_{27}H_{24}BN$:

Calc. % :	C	83,29	H	6,16	B	2,82
Tr.	:	83,61		6,05		2,83.

λ_{max} mμ ($\varepsilon.10^{-3}$) : 235 (29), 245 (33).

p-Tolyl-p-anisyl-éthynyl-bore, pyridine **34**.

Mode opératoire analogue à **10**.
0,01 mole (2,7 g) de *p*-tolyl-*p*-anisylborinate d'aminoéthyle et 0,03 mole de bromure d'éthynyl-magnésium. Recristallisation dans le tétrachlorure de carbone.
Poids = 1,2 g; Rdt = 38,5 %; F = 153°.

Analyse $C_{21}H_{20}BN$:

Calc. % :	C	80,51	H	6,38	B	3,51
Tr.	:	80,66		6,66		3,67.

p-Tolyl-p-anisyl-propyne-1 yl-bore, pyridine **35**.

Mode opératoire analogue à **10**.
0,01 mole (2,7 g) de *p*-tolyl-*p*-anisylborinate d'aminoéthyle et 0,03 mole de bromure de propyne-1-yl-magnésium. Recristallisation dans le tétrachlorure de carbone.
Poids = 1,8 g; Rdt = 55 %; F = 160°.

Analyse $C_{22}H_{22}BN$:

Calc. % :	C	80,73	H 6,72	B 3,36
Tr. :		80,44	6,61	3,18.

Diphényl-(méthyl-3 butyne-1 ol-3) yl-bore, éthanolamine **36**.

Mode opératoire analogue à **10**.
0,01 mole (2,25 g) de diphénylborinate d'aminoéthyle et 0,03 mole du magnésien du méthylbutynol. Recristallisation dans un mélange (1 : 1) tétrachlorure de carbone-chloroforme.
Poids = 1,7 g; Rdt = 57 %; F = 140°.

Analyse $C_{19}H_{24}BNO_2$:

Calc. % :	C	73,78	H 7,76	B 3,56
Tr. :		73,69	7,24	3,63.

Diphényl-(méthyl-3 pyrannyloxy-3 butyne) yl-bore, éthanolamine **37**.

Mode opératoire analogue à **10**.
0,01 mole (2,25 g) de diphénylborinate d'aminoéthyle et 0,03 mole de bromure de (méthyl-3 pyrannyloxy-3 butyne) yl-magnésium; on ne met pas de pyridine avant de faire l'hydrolyse. Recristallisation dans un mélange (1 : 1) chloroforme-pentane.
Poids = 1,3 g; Rdt = 49 %.

Analyse $C_{24}H_{32}BNO_3$:

Calc. % :	C	73,71	H 8,35	B 2,70
Tr. :		73,45	7,90	2,98.

Phényldichlorobore **38**.

A — 60° on introduit 0,1 mole (8,2 cm³) de trichlorure de bore préalablement distillé dans 0,1 mole d'anhydride phénylboronique (10,4 g). Le mélange se liquéfie quand la température remonte et finalement on obtient une solution homogène.

Analyse $C_6H_5BCl_2$:

Calc. % :	Cl	44,65
Tr. :		45,00.

Poids = 12,3 g; Rdt = 77 %; Eb_5 = 47° [Eb_{14} = 59°-63° (17)].

o-Tolyldichlorobore **39**.

Mode opératoire analogue à **38**.
0,1 mole (11,8 g) de anhydride *o*-tolylboronique et 0,1 mole (8,2 cm³) de trichlorure de bore :
Poids = 5,5 g; Rdt = 32 %; $Eb_{0,4}$ = 65° [Eb_{28} = 96-97° (19)].

Analyse $C_7H_7BCl_2$:

Calc. % :	Cl	41,04
Tr. :		41,24.

p-Anisyldichlorobore **40**.

Mode opératoire analogue à **38**.
0,1 mole (13,4 g) de anhydride *p*-anisylboronique et 0,1 mole de trichlorure de bore (8,2 cm³).
Poids = 5,7 g; Rdt = 30 %; $Eb_{0,4}$ = 115° [$Eb_{0,05}$ = 85° (18)].

Analyse $C_7H_7BOCl_2$:

Calc. % :	Cl	37,56
Tr. :		37,25.

p-Tolydichlorobore **41**.

Mode opératoire analogue à **38**.
0,01 mole (11,8 g) d'anhydride *p*-tolylboronique et 0,1 mole (8,2 cm³) de trichlorure de bore.
Poids = 7,8 g; Rdt = 45 %; $Eb_{0,7}$ = 76-77° [$Eb_{0,2}$ = 42° (17)].

Analyse $C_7H_7BCl_2$:

Calc. % :	Cl	41,04
Tr. :		40,87.

Dialcynylbores, pyridine.

Phényl-diphényléthynyl-bore, pyridine **42**.

On introduit 0,02 mole (3,2 g) de phényldichlorobore dans du tétrahydrofuranne anhydre, fort effet thermique dû à la formation d'un complexe. Ce mélange est ajouté à 0,05 mole d'une solution normale de bromure de phényléthynyl-magnésium dans le tétrahydrofuranne à — 60°. L'introduction est faite à une vitesse telle que la température soit toujours inférieure à — 20°. Après 5 h d'agitation, on introduit un fort excès de pyridine, au bout de 30 mn, on hydrolyse par une solution saturée de chlorure d'ammonium. Après les traitements habituels on obtient un produit solide qui est recristallisé dans le tétrachlorure de carbone.
Poids = 2,2 g; Rdt = 46 %; F = 139°.

Analyse $C_{27}H_{20}BN$:

Calc. % :	C	87,80	H 5,42	B 2,98
Tr. :		87,64	5,58	2,91.

λ_{max} mμ ($\varepsilon.10^{-3}$) : 235 (31), 245 (27).

Phényl-dipropyne-1 yl-bore, pyridine **43**.

Mode opératoire analogue à **42**.
0,02 mole (3,2 g) de phényldichlorobore et 0,05 mole de bromure de propyne-1 yl-magnésium. Température de la réaction inférieure à — 30°. Recristallisation dans un mélange (1 : 1) tétrachlorure de carbone-éther de pétrole.
Poids = 1,9 g; Rdt = 39 %; F = 158°.

Calc. % :	C	83,26	H 6,53	B 4,49
Tr. :		82,70	6,74	4,63.

Phényl-di[(cyclohexène-1) éthynyl]-bore, pyridine **44**.

Mode opératoire analogue à **42**.
0,02 mole (3,2 g) de phényldichlorobore et 0,05 mole de bromure de (cyclohexène-1) éthynyl-magnésium. Température de la réaction inférieure à — 20°. Recristallisation dans le cyclohexane.
Poids = 5,5 g; Rdt = 74 %; F = 113°.

Analyse $C_{27}H_{28}BN$:

Calc. % :	C	85,94	H 7,42	B 2,92
Tr. :		85,57	7,44	3,14.

λ_{max} mμ ($\varepsilon.10^{-3}$) : 225 (20).

p-Tolyl-diphényléthynyl-bore, pyridine **45**.

Mode opératoire analogue à **42**.
0,02 mole (3,5 g) de *p*-tolyldichlorobore et 0,05 mole de bromure de phényléthynyl-magnésium. Température de la réaction inférieure à — 30°. Recristallisation dans le tétrachlorure de carbone.
Poids = 1,5 g; Rdt = 20 %; F = 154°.

Analyse $C_{28}H_{22}BN$:

Calc. % :	C	87,72	H 5,74	B 2,87
Tr. :		87,40	5,82	3,29.

λ_{max} mμ ($\varepsilon.10^{-3}$) : 235 (27,5), 245 (30,5)

p-Tolyl-dipropyne-1 yl-bore, pyridine **46**.

Mode opératoire analogue à **42**.
0,02 mole (3,5 g) de *p*-tolyldichlorobore et 0,05 mole de bromure de propyne-1 yl-magnésium. Température de la réaction inférieure à — 30°. Recristallisation dans le tétrachlorure de carbone.
Poids = 1,6 g; Rdt = 30 %; F = 135°.

Analyse $C_{15}H_{18}BN$:

Calc. % :	C	83,39	H 6,95	B 4,24
Tr.	:	83,37	7,18	4,20.

p-Tolyl-di[(cyclohexène-1) éthynyl]-bore, pyridine **47**.

Mode opératoire analogue à **42**.
0,02 mole (3,5 g) de *p*-tolyldichlorobore et 0,05 mole de bromure de (cyclohexène-1) éthynyl-magnésium. Température de la réaction inférieure à — 30°. Recristallisation dans le cyclohexane.
Poids = 2,3 g; Rdt = 30 %; F = 163°.

Analyse $C_{28}H_{30}BN$:

Calc. % :	C	85,93	H 7,67	B 2,81
Tr.	:	86,10	7,80	2,71.

λ max. mμ ($\varepsilon.10^{-3}$) : 225 (32).

p-Tolyl-di(méthyl-3 butène-3 yne-1) yl-bore, pyridine **48**.

Mode opératoire analogue à **42**.
0,02 mole (3,5 g) de *p*-tolyldichlorobore et 0,05 mole de bromure de (méthyl-3 butène-3 yne-1) yl-magnésium. Température de la réaction inférieure à — 30°. Recristallisation dans le cyclohexane.
Poids = 1,5 g; Rdt = 50 %; F = 135°.

Analyse $C_{22}H_{22}BN$:

Calc. % :	C	84,88	H 7,07	B 3,54
Tr.	:	84,54	6,95	4,27.

λ_{max} mμ ($\varepsilon.10^{-3}$) : 215 (25).

p-Anisyl-diphényléthynyl-bore, pyridine **49**.

Mode opératoire analogue à **42**.
0,02 mole (3,8 g) de *p*-anisyldichlorure de 0,05 mole de bromure de phényléthynyl-magnésium. Température de la réaction inférieure à — 20°. Recristallisation dans le tétrachlorure de carbone.
Poids = 2,7 g; Rdt = 34 %; F = 170°.

Analyse $C_{28}H_{22}BNO$:

Calc. % :	C	84,21	H 5,51	B 2,75
Tr.	:	84,45	5,73	5,85.

λ_{max} mμ ($\varepsilon.10^{-3}$) : 235 (37), 245 (32).

o-Tolyl-diphényléthynyl-bore, pyridine **50**.

Mode opératoire analogue à **42**.
0,02 mole (3,5 g) de *o*-tolyldichlorobore et 0,05 mole de bromure de phényl éthynyl-magnésium. Température de la réaction inférieure à — 20°. Recristallisation dans le tétrachlorure de carbone.
Poids = 1,2 g; Rdt = 16 %; F = 152°.

Analyse $C_{28}H_{22}BN$:

Calc. % :	C	87,72	H 5,74	B 2,87
Tr.	:	87,69	5,93	2,78.

λ_{max} mμ ($\varepsilon.10^{-3}$) : 235 (38), 245 (30,5).

o-Tolyl-dipropyne-1 yl-bore, pyridine **51**.

Mode opératoire analogue à **42**.
0,02 mole (3,5 g) de *o*-tolyldichlorobore et 0,05 mole de bromure de propyne-1 yl-magnésium. Température de la réaction inférieure à — 20°. Recristallisation dans le cyclohexane.
Poids = 1,2 g; Rdt = 23 %; F = 132°.

Analyse $C_{18}H_{18}BN$:

Calc. % :	C	83,39	H 6,95	B 4,24
Tr.	:	82,91	6,91	4,24.

o-Tolyl-di(méthyl-3 butène-3 yne-1) yl-bore, pyridine **52**.

Mode opératoire analogue à **42**.
0,02 mole (3,5 g) de *o*-tolyldichlorobore et 0,05 mole de bromure de (méthyl-3 butène-3 yne-1) yl-magnésium. Température de la réaction inférieure à — 20°. Recristallisation dans le cyclohexane.
Poids = 3,1 g; Rdt = 50 %; F = 124°.

Analyse $C_{22}H_{22}BN$:

Calc. % :	C	84,88	H 7,07	B 3,54
Tr.	:	85,05	7,26	3,44.

λ_{max} mμ ($\varepsilon.10^{-3}$) : 215 (22).

Alcènylbores, pyridine.

Par hydrogénation catalytique.

Diphényl-(phényl-2 éthènyl)-bore, pyridine **53**.

Nous avons employé 20 mg environ de chlorure de palladium à 0,5 % sur carbonate de calcium en suspension dans le méthanol comme catalyseur. 0,02 mole (7 g) de diphényl-phényléthynyl-bore, pyridine solubilisé par un minimum de tétrahydrofuranne sont ainsi semi-hydrogénés quantitativement; volume d'hydrogène absorbé : 116 cm³ (théorie : 112 cm³).
Rdt = quantitatif; F = 143°.

Diphényl-propène-1 yl-bore, pyridine **54**.

Mode opératoire analogue à **53**.
0,002 mole (4 g) de diphényl-propyne-1 yl-bore, pyridine; volume d'hydrogène absorbé : 115 cm³ (théorie : 112 cm³). Le catalyseur est empoisonné par 1,5 cm³ de pyridine.
Rdt = quantitatif; F = 139°.

Par synthèse magnésienne.

Diphényl-(phényl-2 éthényl)-bore, pyridine **53**.

Mode opératoire analogue à **10**.
Le bromure de phényléthényl-magnésium a été préparé selon la méthode décrite par H. Normant (22).
0,01 mole (2,25 g) de diphénylborinate d'aminoéthyle et 0,03 mole de bromure de phényléthényl-magnésium. Effet thermique 12°; recristallisation dans le tétrachlorure de carbone.
Poids = 1,1 g; Rdt = 32 %; F = 143°.

Analyse $C_{25}H_{22}BN$:

Calc. % :	C	86,45	H 6,34	B 3,17
Tr.	:	86,51	6,53	3,10.

Diphényl-propène-1 yl-bore, pyridine **54**.

Mode opératoire analogue à **10**.
0,01 mole (2,25 g) de diphénylborinate d'aminoéthyle et 0,03 mole de bromure de propène-1 yl-magnésium. Effet thermique 7°; recristallisation dans le tétrachlorure de carbone.
Poids = 0,8 g; Rdt = 28 %; F = 139°.

Analyse $C_{20}H_{20}BN$:

Calc. % :	C	84,21	H 7,01	B 3,86
Tr.	:	84,07	7,18	4,02.

Alkylbores, pyridine.

Par hydrogénation catalytique.

Diphényl-phényléthyl-bore, pyridine **55**.

Le catalyseur, oxyde de platine en suspension dans le méthanol, est réduit 0,002 5 mole (0,9 g) de diphényl-phényléthynyl-bore, pyridine est solubilisé dans un minimum de tétrahydrofuranne. Le volume d'hydrogène absorbé est 117 cm³ (théorie : 112 cm³).
Rdt = quantitatif; F = 115°.

Diphényl-éthyl-bore, pyridine **56**.

Mode opératoire analogue à **55**.
0,005 mole (1,3 g) de diphényl-éthynyl-bore, pyridine. Le volume d'hydrogène absorbé est 228 cm³ (théorie : 224 cm³).
Rdt = quantitatif; F = 128°.

Diphényl-propyl-bore, pyridine **57**.

Mode opératoire analogue à **55**.
0,002 5 mole (0,7 g) de diphényl-propyne-1 yl-bore, pyridine. Le volume d'hydrogène absorbé est 115 cm³ (théorie : 112 cm³).
Rdt = quantitatif; F = 112°.

Diphényl-[(anthranyl-9)-3 propyl-1]-bore, pyridine **58**.

Mode opératoire analogue à **55**.
0,001 25 mole (0,6 g) de diphényl-[(anthranyl-9)-3 propyne-1] yl-bore, pyridine. Le volume d'hydrogène absorbé est 58 cm³ (théorie : 56 cm³).
Rdt = quantitatif; F = 184°.

Diphényl-[(cyclohexyl-1) éthyl-2]-bore, pyridine **59**.

Mode opératoire analogue à **55**.
0,002 5 mole (0,9 g) de diphényl-[(cyclohexène)-1 yl éthynyl]-bore, pyridine. Le volume d'hydrogène absorbé est 117 cm³ (théorie : 112 cm³).
Rdt = quantitatif; F = 108°.

Diphényl-(éthoxy-3 propyl)-1-bore, pyridine **60**.

Mode opératoire analogue à **55**.
0,002 5 mole (0,8 g) de diphényl-(éthoxy-3 propynyl)-bore, pyridine. Le volume d'hydrogène absorbé est 119 cm³ (théorie : 112 cm³).
Rdt = quantitatif; F = 95°.

Phényl-p-tolyl-phényléthyl-bore, pyridine **61**.

Mode opératoire analogue à **55**.
0,002 mole (0,73 g) de phényl-*p*-tolyl-phényléthynyl-bore, pyridine. Le volume d'hydrogène absorbé est 89 cm³ (théorie : 89,6 cm³).
Rdt = quantitatif; F = 108°.

Phényl-m-tolyl-phényléthyl-bore, pyridine **62**.

Mode opératoire analogue à **55**.
0,002 mole (0,73 g) de phényl-*m*-tolyl-phényléthynyl-bore, pyridine. Le volume d'hydrogène absorbé est 90 cm³ (théorie : 89,6 cm³).
Rdt = quantitatif; F = 105°.

Phényl-o-tolyl-phényléthyl-bore, pyridine **63**.

Mode opératoire analogue à **55**.
0,002 mole (0,73 g) de phényl-*o*-tolyl-phényléthynyl-bore, pyridine. Le volume d'hydrogène absorbé est 90 cm³ (théorie : 89,6 cm³).
Rdt = quantitatif; F = 96°.

p-Tolyl-p-anisyl-phényléthyl-bore, pyridine **64**.

Mode opératoire analogue à **55**.
0,002 mole (0,78 g) de *p*-tolyl-*p*-anisyl-phényléthynyl-bore, pyridine. Le volume d'hydrogène absorbé est 90,5 cm³ (théorie : 89,6 cm³).
Rdt = quantitatif; F = 113°.

Par synthèse magnésienne.

Diphényl-phényléthyl-bore, pyridine **65**.

Mode opératoire analogue à **10**.
0,01 mole (2,25 g) de diphénylborinate d'aminoéthyle et 0,03 mole de bromure de phényléthyl-magnésium. Effet thermique 15°; recristallisation dans le tétrachlorure de carbone.
Poids = 2,2 g; Rdt = 64 %; F = 115°.

Analyse $C_{25}H_{24}BN$:

Calc. % :	C	85,95	H 6,87	B 3,15
Tr.	:	85,96	7,11	3,09.

Diphényl-éthyl-bore, pyridine **66**.

Mode opératoire analogue à **10**.
0,001 mole (2,25 g) de diphénylborinate d'aminoéthyle et 0,03 mole de bromure d'éthyl-magnésium. Effet thermique 10°; recristallisation dans le cyclohexane.
Poids = 1,6 g; Rdt = 58 %; F = 128°.

Analyse $C_{19}H_{20}BN$:

Calc. % :	C	83,51	H 7,33	B 4,03
Tr.	:	83,44	7,40	4,03.

Diphényl-propyl-bore, pyridine **67**.

Mode opératoire analogue à **10**.
0,01 mole (2,25 g) de diphénylborinate d'aminoéthyle et 0,03 mole de bromure de propyl-magnésium. Effet thermique 20°; recristallisation dans le tétrachlorure de carbone.
Poids = 1,6 g; Rdt = 57 %; F = 112°.

Analyse $C_{20}H_{22}BN$:

Calc. % :	C	83,63	H 6,67	B 3,83
Tr.	:	83,35	7,63	4,68.

Bibliographie.

(1) H. Hartmann et K. H. Birr, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1959, **290**, 174.
(2) D. S. Matteson et Peacock, *J. amer. chem. Soc.*, 1960, **82**, 5739.
(3) D. S. Matteson et K. Peacock, *J. org. Chem.*, 1963, **28**, 369.
(4) V. S. Zavgorodnii et A. A. Petrov, *Zh. obshch. Khim.*, 1961, **31**, 2433.
(5) A. A. Petrov, V. S. Zavgorodnii et V. A. Former. *Zh. obshch. Khim.*, 1962, **32**, 1349.
(6) M. F. Lappert et B. Prokai, *J. organométallic. Chem.*, 1964, **1**, 384.
(7) E. C. Ashby et W. E. Foster, *J. amer. chem. Soc.*, 1964, **29**, 3225.
(8) J. Soulie et A. Willemart, *C. R. Acad. Sci.*, 1960, **251**, 727.
(9) D. Giraud, J. Soulie et P. Cadiot, *C. R. Acad. Sci.*, 1962, **254**, 319.
(10) Organic Syntheses, Wiley, 1954, **39**, 3.

(11) H. Kuivila et A. R. Hendrickson, *J. amer. chem. Soc.*, 1952, **74**, 5068.
(12) A. Michaelis et M. Behrens, *Ber.*, 1894, **27**, 244.
(13) K. Torssell, *Acta chem. scand.*, 1954, **8**, 1779.
(14) B. M. Mikhailov et V. A. Vaver, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. khim. Nauk*, 1956, p. 451.
(15) R. L. Letsinger et I. Skoog, *J. amer. chem. Soc.*, 1955, **77**, 2491.
(16) B. M. Mikhailov et N. S. Fedotov, *Bull. Acad. Sci. U.S.S.R. Div. chem. Sci.*, 1956, p. 359.
(17) P. A. McCusker et H. S. Makowski, *J. amer. chem. Soc.*, 1957, **79**, 5185.
(18) S. A. Dandegaonker, W. Gerrard et M. F. Lappert, *J. chem. Soc.*, 1959, p. 2076.
(19) B. M. Mikhailov et T. V. Kostroma, *Bull. Acad. Sci. U.S.S.R. Div. chem. Sci.*, 1957, p. 1156.
(20) J. G. Hanna et S. Siggia, *Anal. Chem.*, 1949, **21**, 1469.
(21) R. Neu, *Ber.*, 1955, p. 1761.
(22) H. Normant, Halogénures d'alcényl-magnésium, *Advances in Organic Chemistry*, 1960, II, 1.

Imprimé avec le périodique *Bulletin de la Société Chimique de France*. Autorisation S. 7. Dépôt légal : N° 3917 2e trimestre 1966.
Masson et Cie éditeurs, Paris.
Imprimé en France.